

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-124903
 (43)Date of publication of application : 11.05.2001

(51)Int.CI.

G02B 1/04
 C08F 2/48
 C08F290/06
 G02C 7/02

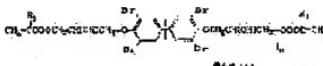
(21)Application number : 11-303831 (71)Applicant : SEED CO LTD
 (22)Date of filing : 26.10.1999 (72)Inventor : OSHIKIRI TATSUYA
 KOYAIZU YASUSHI
 UNO KENJI

(54) PHOTO-CURABLE PLASTIC LENS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high refractive index photo-curing plastic lens, having low specific gravity and a high Abbe's number, superior in shock resistance, dyeability, transparency, etc., and easy to photopolymerize.

SOLUTION: The photo-curable plastic lens comprises a copolymer obtained by photopolymerizing a composition, consisting of 10-70 wt.% bromine-added bisphenol A-type epoxy (meth)acrylate of formula, 30-90 wt.% another compound having a (meth)acrylic group and 0-50 wt.% monomer copolymerizable with these and has a refractive index of 1.58 or higher, a specific gravity of 1.5 or smaller ad an Abbe's number of 30 or larger.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

* NOTICES *

JPO and NCIPD are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

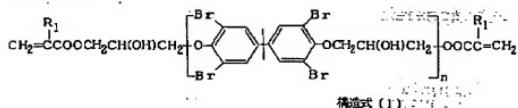
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The lens made of a photo-setting resin which consists of a copolymer obtained by photopolymerizing 30 – 90 % of the weight of compounds which have acrylic (meta) radicals other than this for the bromine addition mold bisphenol A mold epoxy (meta) acrylate expressed with the following structure expression (1) ten to 70% of the weight, and the constituent of 0 – 50 % of the weight of monomers in which these and copolymerization are possible, and is characterized by being 1.58 or more refractive indexes, 1.5 or less specific gravity, and the 30 or more Abbe numbers.

[Formula 1]



(R1 expresses a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and n expresses a positive integer.)

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] About the lens made of synthetic resin, in more detail, since this invention can simplify a production process, it is suitable for mass production method, and relates to the lens made of a photo-setting resin with a high refractive index.

[0002]

[Description of the Prior Art] Before, various inorganic glass and synthetic resin have been used for an optical lens ingredient. Although various physical properties are required of an optical lens ingredient, in the field of a spectacle lens, it is very important that they are a high refractive index, the high Abbe number, and low specific gravity, for example. That is, if the lenses used are a high refractive index and low specific gravity, the thinning of a lens and lightweight-ization will be attained, and if it is the high Abbe number, there is little distribution of light and it is because a comfortable feeling of wearing is obtained.

[0003] In the field of a spectacle lens, there is an ingredient called "CR-39" which uses diethylene-glycol bisallyl carbonate as a raw material as an early typical example as an ingredient of the lens made of synthetic resin. Since it was very lightweight as compared with the inorganic glass lens till then, this ingredient permeated the world quickly. However, this ingredient was not what the whole lens becomes thick since the refractive index is as low as about 1.50, and can never be satisfied as a lens for glasses. Therefore, in order to realize the thinning of a lens, research of a raise in a refractive index was done briskly. In the charge of urethane resin lumber (JP,2-270859,A) obtained by as a result, for example, a thiol, carrying out the polymerization of the isocyanate, 1.60 or more refractive indexes were attained and the thinning of a lens — 1.70 or more refractive indexes are attained — was further accelerated quickly at the charge of episulphide resin lumber containing an episulphide compound (JP,9-71580,A). There are actually some which are put in practical use as a high refractive index and super-high refractive-index resin in these.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, an urethane reaction and super-high refractive-index resin are synthetic resin obtained by episulphide ring opening reaction, and above-mentioned high refractive-index resin needed the

synthetic approach by thermal polymerization which both needs long heat-curing time amount. For example, in the field of the lens for glasses, since polymerization time amount was as long as about 20 hours from 10 hours, the time amount which occupies the glass mold used at the time of lens manufacture was also long, and it was not suitable for mass production method.

[0005] On the other hand, the method of manufacturing the lens for glasses using photopolymerization of the time amount which occupies glass mold since polymerization time amount is as short as about several minutes is also short, and it is suitable for mass production method.

[0006] Here, the ingredient (JP,4-57831,A) which prepares a thiol and the precuring product (prepolymer) of a vinyl monomer, for example, and is obtained as an ingredient in which photopolymerization is possible, the ingredient (JP,8-183816,A) using a new sulfur compound, etc. are proposed. Not only thermal polymerization but photopolymerization is a possible high refractive-index ingredient, and these ingredients actually have in these some which have attained 1.60 or more refractive indexes.

[0007] however, with the ingredient prepared and obtained, a thiol and the precuring product of a vinyl monomer, for example In order to require a complicated precuring process on the occasion of photopolymerization, there is a problem that lens production time is seldom shortened, and with the ingredient using a new sulfur compound The present condition is having very many problems -- the new matter, therefore a mass-production-method technique not being established, and the property which specific gravity with high cost is high, and needs it for optical lenses, such as shock resistance, the Abbe number, a dye affinity, and transparency, fully not being acquired moreover. The lens made of a photo-setting resin which adopted photopolymerization is [that the thing of a low refractive index is only put in practical use, and] actually.

[0008] As mentioned above, since there were many troubles -- a problem is in high-volume production capability since the high refractive-index ingredient put in practical use until now is difficult photopolymerization, and production time is seldom shortened in order that the high refractive-index ingredient in which photopolymerization is possible may require the complicated routing which is not fully equipped with the property required for optical lenses, such as shock resistance and the Abbe number -- utilization was very difficult.

[0009] Therefore, the purposes of this invention are low specific gravity and the high Abbe number, and are to excel in shock resistance, a dye affinity, transparency, etc., and offer the lens made of a high refractive-index photo-setting resin with easy photopolymerization.

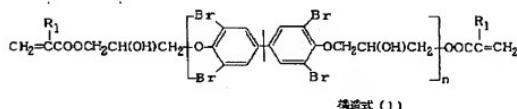
[0010]

[Means for Solving the Problem] the resin obtained by photopolymerizing the ingredient which used the acrylic (meta) compound of specific structure as the indispensable component as a result of this invention persons' repeating examination wholeheartedly to such the present condition -- a high refractive index -- attaining -- in addition -- and the thing which were fully equipped also with the property required for an optical lens and which is excelled very much is found out, and it comes to complete this invention.

[0011] That is, this invention is a lens made of a photo-setting resin which consists of a copolymer obtained by photopolymerizing 30 - 90 % of the weight of compounds which have acrylic (meta) radicals other than this for the bromine addition mold bisphenol A mold epoxy (meta) acrylate expressed with the following structure expression (1) ten to 70% of the weight, and the constituent of 0 - 50 % of the weight of monomers in which these and copolymerization are possible, and is characterized by being 1.58 or more refractive indexes, 1.5 or less specific gravity and 30 or more Abbe numbers.

[0012]

[Formula 2]



(R1 expresses a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and n expresses a positive integer.)

In this invention, the resin which has the physical properties which were excellent the account of a top can be easily mass-produced in a short time by photopolymerizing the constituent with which photopolymerization consists of an easy specific constituent.

[0013]

[Embodiment of the Invention] The photo-setting resin of this invention contains preferably the bromine addition mold bisphenol A mold epoxy (meta) acrylate of a structure expression (1) 20 to 60% of the weight ten to 70% of the weight. This reason is that it becomes difficult to attain the high refractive index which is the description of this invention when bromine addition mold bisphenol A mold epoxy (meta) acrylate is less than 10 % of the weight, and is because the viscosity of this component is very high when exceeding 70 % of the weight, so handling becomes very difficult.

[0014] Moreover, the photo-setting resin of this invention contains preferably the compound which has acrylic (meta) radicals other than the above 40 to 80% of the weight 30 to 90% of the weight. This reason is because handling not only becomes difficult, but it becomes difficult to acquire a property required for optical lenses, such as thermal resistance and shock resistance, since viscosity becomes high at less than 30% of the weight of a case, and when exceeding 90 % of the weight, it is because it becomes difficult to attain the high refractive index which is the description of this invention. The number of them does not necessarily need to be one, and since the compound which has an acrylic (meta) radical at this time gives various properties to the resin obtained, it can also combine two kinds or more than it.

[0015] Although anything do not interfere, the compound containing the acrylic (meta) radical at this time has the very desirable thing of a high refractive index and hypoviscosity, in order to attain the high refractive index which is the description of this invention, and the simple nature of handling. As an example,

hydroxyethyl acrylate (HEA), hydroxypropyl acrylate (HPA), Monofunctional acrylic compounds, such as 2-phenylphenol poly ethoxy acrylate (OPP), Neopentyl glycol diacrylate (NPG), polyethylene-glycol diacrylate (PEDA), Tetramethylolmethane triacrylate (TMM), a bis--2-acryloyl thio ethyl sulfide (A-TES), Polyfunctional acrylic compounds, such as 1 and 4-bis-acryloyl thio benzene (BATB), Hydroxyethyl methacrylate (HEMA), hydroxypropyl methacrylate (HPMA), Monofunctional methacrylic compounds, such as benzyl methacrylate (BZMA), 2-hydroxy - 1, 3-dimethacrylate (HDP), 2,2-bis(4-methacryloxypropoxyphenyl) propane (BPE), Although polyfunctional methacrylic compounds, such as trimethylolpropanetrimethacrylate (TMPT), bis--2-methacryloyl thio ethyl sulfide (TES), 1, and 4-bis-methacryloyl thio benzene (BMTB), are mentioned, it is not limited to these.

[0016] Moreover, the photo-setting resin of this invention can add the monomer in which those components and copolymerization other than the above-mentioned component are possible as occasion demands, in order to give various properties to the resin obtained. However, since obtaining as an optical lens becomes difficult when it adds exceeding 50 % of the weight, an addition is 0 – 50 % of the weight. The number of the monomers at this time does not necessarily need to be one, and they can also combine two kinds or more than it.

[0017] The monomer at this time has the desirable thing of a high refractive index and hypoviscosity, in order to attain the high refractive index which is the description of this invention, and the simple nature of handling although anything does not interfere if the above-mentioned component and copolymerization are possible. As an example, although polyfunctional thiols, such as allyl ester, such as vinyl compounds, such as styrene (St) and an alpha-methyl-styrene dimer (MSD), allyl benzoate (AKA), and diallyl phthalate (FDA), pentaerythritol tetrakis thiogURIKONETO (PETG), and pentaerythritol tetrakis thiopropionate (PETP), and others are mentioned, it is not limited to these.

[0018] The photo-setting resin of this invention can be manufactured [which can perform a polymerization collectively since the fluidity is able to make viscosity of a constituent low and to change into sufficient condition with the combination of each above-mentioned component, for example, after pouring into a casting container / therefore / easy and] by low cost.

[0019] It has the description for this invention to be a copolymer obtained by photopolymerizing the constituent which consists of the above.

Photopolymerization can apply a well-known photopolymerization technique. That is, after pouring a constituent into a casting container etc., for example, the copolymer by which macromolecule quantification was carried out can be obtained by the approach of irradiating beams of light, such as ultraviolet rays and an electron ray.

[0020] It is possible to add a photopolymerization initiator (photosensitizer) as occasion demands in photopolymerization at this time. For example, in order to obtain a copolymer more in the case where photopolymerization is performed by the approach of irradiating ultraviolet rays for a short time, it is desirable to add a photopolymerization initiator in a constituent beforehand. The number of the photopolymerization initiators added at this time does not necessarily need to be

one, and they can be used combining two kinds or more than it as occasion demands. However, since a property required for optical lenses, such as a refractive index and shock resistance, falls when there are too many additions, the addition of a photopolymerization initiator has 10 or less desirable % of the weight, and it is 8 or less % of the weight more preferably.

[0021] As a photopolymerization initiator at this time, well-known photopolymerization initiators, such as acetophenones and benzophenones, are usable. As an example of a photopolymerization initiator, although alpha-hydroxy isobutyl phenon, a benzoin, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, benzoin iso-propyl ether, benzoin isobutyl ether, a 2-hydroxy-2-benzoyl propane, benzyl dimethyl ketal, thioxan, 2-chloro thioxan ton, azobisisobutyronitril, etc. are mentioned, it is not limited to these.

[0022] Moreover, it is possible to make the constituent at this time contain a coloring agent, a thermostabilizer, and other auxiliary materials beforehand if needed. Furthermore, it is also possible to give the surface coat of a rebound ace court agent, a nonreflective coat, and others to the front face of the obtained copolymer.

[0023] The photo-setting resin of this invention can be manufactured also by the approach of beginning to delete, after having the description for it to be the copolymer obtained as mentioned above, therefore obtaining the copolymer of a plate and others besides a casting polymerization method.

[0024]

[Example] Hereafter, although an example explains in more detail, this invention is not limited to these. In addition, the evaluation approach of many acquired physical properties is as follows.

[0025] The refractive-index 10mmx20mmx3mm test piece was created, alpha-promo naphthalene was used for contact liquid using the product "DR-M2" made from ATAGO, and the refractive index in a room temperature (20 degrees C) was measured.

[0026] The Abbe number was measured with the same measuring device as the refractometry of the Abbe number above, and the measuring method.

[0027] The specific gravity 10mmx20mmx3mm test piece was created, and specific gravity was measured using the product "SGM-6" made from METORATOREDO.

[0028] Ten samples for a trial of the shock-proof diameter of 78mm, the radius of curvature of 0.1m, and 2mm of main thickness were produced, the shot with a weight of 16.2g (diameter of about 1.59cm (10/16 inch)) was dropped from height of 1.27m to this, what did not break ten sheets was made good according to the specification of the FDA drop impact strength, and the thing broken at least one sheet was made into the defect.

[0029] The stain solution was created by mixing 1g of SEIKO plaque SUBURAUN and the assistants by SEIKO CORP. to 1000ml of dye affinity pure water, respectively, it dyed by dipping the obtained lens in the stain solution for 10 minutes at 92 degrees C, and total light transmission was measured using ultraviolet [by Shimadzu Corp.], and a visible spectrophotometer "UV-2200", 40% or less of thing was made good, and the thing exceeding 40% was made into the defect.

[0030] The plate of 2.0mm of transparency core thickness was created, the haze was measured using "HGM-2DP" by Suga Test Instruments Co., Ltd., the 0.3 or less-haze thing was made good, and the thing exceeding 0.3 was made into the defect.

[0031] (Example 1) Bromine addition bisphenol A mold epoxy acrylate (BRA) 30g and TES are measured to 40g, the above was measured for 30g and BPE to 200ml beaker, after adding IRGACURE184 [1000 ppm] (Ciba-Geigy Japan make) of a photopolymerization initiator and fully agitating it, it poured into the casting mold which consisted of a glass plate of two sheets, and a gasket, and the black light performed the ultraviolet-rays polymerization on condition that quantity-of-radiation 800 mW/cm², the irradiation range of 50cm, and irradiation time 10min. The copolymer was picked out from casting mold after that, and the finished product was obtained.

[0032] The obtained copolymer is a physical-properties value like a Table 1 publication, and mold goods with good 1.58 or more refractive indexes, 30 or more Abbe numbers, 1.50 or less specific gravity and shock resistance, dye affinity, and transparency were obtained.

[0033] (Examples 2-5) The polymerization constituent was mixed by the presentation ratio shown in Table 1, after adding IRGACURE184 [1000 ppm] (Ciba-Geigy Japan make) of a photopolymerization initiator and fully agitating it, it poured into the casting mold which consisted of a glass plate of two sheets, and a gasket, and the black-light performed the ultraviolet-rays polymerization on condition that quantity-of-radiation 800 mW/cm², the irradiation range of 50cm, and irradiation time 10min. The copolymer was picked out from casting mold after that, and the finished product was obtained.

[0034] The obtained copolymer was able to acquire the physical-properties value as shown in Table 1, respectively. In the examples 2-5, each is 1.58 or more refractive indexes, the 30 or more Abbe numbers, and 1.50 or less specific gravity, and mold goods with good shock resistance, dye affinity, and transparency were obtained.

[0035] (Example 1 of a comparison) As shown in the example 1 of a comparison of Table 1, bromine addition bisphenol A mold epoxy acrylate performed the same photopolymerization as the above-mentioned example by the presentation exceeding 70 % of the weight. consequently, specific gravity -- 1.50 -- exceeding -- in addition -- and the total light transmission after dyeing is 40% or more, and the problem was checked by specific gravity and the dye affinity. Moreover, also about handling, since viscosity was very high, handling was difficult.

[0036] (Example 2 of a comparison) As shown in the example 2 of a comparison of Table 1, the same photopolymerization as the above-mentioned example was performed for bromine addition bisphenol A mold epoxy acrylate by less than 10% of the weight of the presentation. Consequently, a refractive index is less than 1.58 and the problem was checked by the refractive index.

[0037] (Example 3 of a comparison) As shown in the example 3 of a comparison of Table 1, the same photopolymerization as the above-mentioned example was performed by the presentation whose acrylic (meta) compound exceeds 90 % of the weight. Consequently, in order that an methacrylic compound might exceed 90 % of

the weight, the content of bromine addition bisphenol A mold epoxy acrylate decreased relatively, the refractive index became less than 1.58 as the result, and the problem was checked by the refractive index.

[0038] (Example 4 of a comparison) As shown in the example 4 of a comparison of Table 1, the acrylic (meta) compound performed the same photopolymerization as the above-mentioned example by less than 30% of the weight of the presentation. Consequently, the room temperature of a degree of hardness is also so inadequate that it is soft, and each physical properties were not able to be measured, either.

[0039] (Example 5 of a comparison) As shown in the example 5 of a comparison of Table 1, the same photopolymerization as the above-mentioned example was performed by presentation whose monomers other than an acrylic (meta) compound exceed 50 % of the weight. Consequently, the room temperature of a degree of hardness is also so inadequate that it is soft, and each physical properties were not able to be measured, either.

[0040]

[Table 1]

表1

	実 試 列					比 較 列				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
組成	B RA	30	40	40	30	40	80	8	8	40
	B PE	30	—	10	—	10	10	40	46	20
	TES	40	30	—	30	—	—	—	—	—
	Bz MA	—	30	40	30	30	10	40	46	—
	St	—	—	—	—	10	—	—	—	20
物性	PETP	—	—	10	10	10	—	12	—	20
	屈折率	1.584	1.599	1.581	1.596	1.582	1.580	1.581	1.558	—
	アッペ数	38.8	37.2	34.2	37.8	33.2	31.8	38.8	37.2	—
	比重	1.382	1.392	1.386	1.374	1.368	1.520	1.284	1.265	—
	耐衝撃性	良好	レンズ化不能							
	染色性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好	レンズ化不能
	透明性	良好	—							

B RA : 噴素付加型ビスフェノールAエボキシクリーレート

B PE : ビスマタクリロキシポリエキシフニルプロパン

TES : ビスマタクリロイルチオエチルスルフイド

Bz MA : ベンジルメタクリレート

St : スチレン

PETP : ベンタエリスリトルテラキスチオプロピオネット

[0041]

[Effect of the Invention] This invention can manufacture the optical lens of a high refractive index easily in a short time by copolymerizing the ingredient with which photopolymerization consists of an easy specific constituent. Namely, each physical properties, such as transparency, a dye affinity, and shock resistance, are not only good, but can mass-produce a lens with a high refractive index easily at a short time and the simplified process.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-124903
(P2001-124903A)

(43)公開日 平成13年5月11日(2001.5.11)

(51)Int.Cl.
G 0 2 B 1/04
C 0 8 F 2/48
290/06
G 0 2 C 7/02

識別記号

F 1
G 0 2 B 1/04
C 0 8 F 2/48
290/06
G 0 2 C 7/02

テマコード(参考)
4 J 0 1 1
4 J 0 2 7

(21)出願番号 特願平11-303831
(22)出願日 平成11年10月26日(1999.10.26)

(71)出願人 000131245
株式会社シード
東京都文京区本郷2丁目40番2号
(72)発明者 押切 達也
東京都文京区本郷二丁目40番2号 株式会
社シード内
(73)発明者 小柳清 康史
東京都文京区本郷二丁目40番2号 株式会
社シード内
(74)代理人 100065385
弁理士 山下 稔平

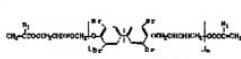
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光硬化性樹脂製レンズ

(57)【要約】

【課題】 低比重、高アッペ数で、耐衝撃性、染色性、
透明性等に優れ、かつ、光重合が容易な、高屈折率光硬
化性樹脂製レンズを提供する。

【解決手段】 式(1)で表される臭素付加型ビスフェ
ノールA型エポキシ(メタ)アクリレートを10~70
重量%、これ以外の(メタ)アクリル基を有する化合物
30~90重量%、及びこれらと共重合可能な单量体0
~50重量%の組成物を光重合することにより得られる
共重合体からなり、屈折率1.58以上、比重1.5以
下、アッペ数30以上である光硬化性樹脂製レンズ。
【化3】

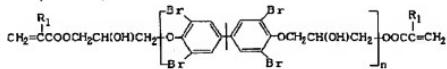


【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記構造式(1)で表される奥素付加型ビスフェノールA型エボキシ(メタ)アクリレートを10～70重量%、これ以外の(メタ)アクリル基を有する化合物30～90重量%、及びこれらと共重合可能な

单体0～50重量%の組成物を光重合することにより得られる共重合体からなり、屈折率1.58以上、比重1.5以下、アッペ数30以上であることを特徴とする光硬化性樹脂型レンズ。

【化1】



構造式(1)

(式中、R₁は水素原子またはメチル基を表し、nは正の整数を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、合成樹脂型レンズに関し、更に詳しくは製造工程を簡素化できるため大量生産に適し、かつ屈折率の高い光硬化性樹脂型レンズに関するものである。

【0002】

【從来の技術】 従来より、光学レンズ材料には、種々の無機ガラスや合成樹脂が使用されてきた。光学レンズ材料にはさまざまな物性が要求されるが、例えば眼鏡レンズの分野においては、高屈折率、高アッペ数、低比重であることが極めて重要である。すなわち、使用されるレンズが高屈折率、低比重であれば、レンズの薄肉化と輕量化が可能となり、また、高アッペ数であれば、光の分散が少なく、快適な装用感が得られるからである。

【0003】 眼鏡レンズの分野において、合成樹脂型レンズの材料としては、初期の代表的な例として、ジエチレンジリコールビスアリカルボネートを原料とする「CR-39」と呼ばれる材料がある。この材料は、それまでの無機ガラス製レンズと比較して非常に軽量であったため、世間に急速に浸透していく。しかしながら、この材料は屈折率が1.50程度と低いためにレンズ全体が肉厚となり、眼鏡用レンズとしては決して満足できるものではなかった。そのため、レンズの薄肉化を実現するために、高屈折率化の研究が盛んに行われた。その結果、例えばチオールとイソシアネートを重合して得られるウレタン樹脂型材料(特開平2-270859号公報)などでは屈折率1.60以上が達成され、更には、エピスルフィド化合物を含有するエピスルフィド樹脂型材料(特開平9-71580号公報)などでは屈折率1.70以上が達成されるなど、レンズの薄肉化が急速に加速された。実際に、これらの中には高屈折率及び超高屈折率樹脂として実用化されているものもある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述の高屈折率樹脂はウレタン反応、また超高屈折率樹脂はエピスルフィド開環反応によって得られる合成樹脂であ

り、ともに、長い熱硬化時間が必要とする、熱重合による合成方法を必要とした。例えば、眼鏡用レンズの分野においては、重合時間が10時間から20時間程度と長いため、レンズ製造時に使用するガラスモールドを占有する時間も長く、大量生産には適さなかった。

【0005】一方、光重合を用いて眼鏡用レンズを製造する方法は、重合時間が数分程度と短いため、ガラスモールドを占有する時間も短く、大量生産に適する。

【0006】ここで、光重合が可能な材料としては、例えばチオールとビニルモノマーの予備重合生成物(ブレボリマー)を調製して得られる材料(特開平4-57831号公報)や、新規の硫黄化合物を用いた材料(特開平8-183816号公報)などが提案されている。これらの材料は、熱重合だけでなく光重合も可能な高屈折率材料であり、実際に、これらのものは屈折率1.60以上を達成しているものもある。

【0007】しかしながら、例えばチオールとビニルモノマーの予備重合生成物を調製して得られる材料では、光重合に際して煩雑な予備重合工程を要するために、レンズ製造時間があまり短縮されないという問題があり、また、新規の硫黄化合物を用いた材料では、新規物質ゆえに大量生産技術が確立されておらず、その上、コストが高い、比重が高い、また耐衝撃性、アッペ数、染色性、透明性等の光学レンズに必要な特性が十分に得られないなど、非常に多くの問題を有するのが現状である。実際に、光重合を採用した光硬化性樹脂型レンズは、低屈折率のものが実用化されているのみである。

【0008】以上のように、これまでに実用化された高屈折率材料は、光重合が困難であるために大量生産性に問題があり、また、光重合が可能な高屈折率材料は、耐衝撃性やアッペ数等の光学レンズに必要な特性を十分に備えていない、煩雑な作業工程を要するために製造時間があまり短縮されないなど、多くの問題点があるため、実用化が非常に困難であった。

【0009】従って、本発明の目的は、低比重、高アッペ数で、耐衝撃性、染色性、透明性等に優れ、かつ、光重合が容易な、高屈折率光硬化性樹脂型レンズを提供することにある。

【0010】

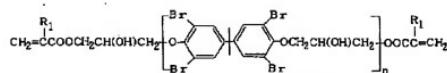
【課題を解決するための手段】本発明者は、このような現状に対して鋭意検討を重ねた結果、特定構造の(メタ)アクリル化合物を基成分とした材料を、光重合することにより得られる樹脂が、高屈折率を達成し、なおかつ、光学レンズに必要な特性も十分に備えた、非常に優れたものであると見い出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0011】すなわち、本発明は、下記構造式(1)で表される臭素付加型ビスフェノールA型エポキシ(メ

タ)アクリレートを10~70重量%、これ以外の(メタ)アクリル基を有する化合物30~90重量%、及びこれらと共重合可能な单量体0~50重量%の組成物を光重合することにより得られる共重合体からなり、屈折率1.58以上、比重1.5以下、アッペ数3.0以上であることを特徴とする光硬化性樹脂型レンズである。

【0012】

【化2】



構造式(1)

(式中、R₁は水素原子またはメチル基を表し、nは正の整数を表す。)

本発明においては、光重合が容易である特定の構成成分からなる組成物を、光重合することによって、上記優れた物性を有する樹脂を短時間で容易に大量生産可能である。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の光硬化性樹脂は、構造式(1)の臭素付加型ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレートを10~70重量%、好ましくは20~60重量%含有する。この理由は、臭素付加型ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレートが10重量%未満の場合には、本発明の特徴である高屈折率を達成することが困難となるからであり、70重量%を越える場合には、この成分の粘度が非常に高いため、取扱いが非常に困難となるからである。

【0014】また、本発明の光硬化性樹脂は、上記以外の(メタ)アクリル基を有する化合物を30~90重量%、好ましくは40~80重量%含有する。この理由は、30重量%未満の場合には、粘度が高くなるために取扱いが困難になるだけでなく、耐熱性や耐衝撃性などの光学レンズに必要な特性を得ることが困難になるからであり、90重量%を越える場合には、本発明の特徴である高屈折率を達成することが困難となるからである。このときの(メタ)アクリル基を有する化合物は、必ずしも1種類である必要はない、得られる樹脂にさまざまな特性を付与するため、2種類あるいはそれ以上を組み合わせることも可能である。

【0015】このときの(メタ)アクリル基を含有する化合物は、どのようなものでもさしつかえないが、本発明の特徴である高屈折率や取扱いの簡便性を達成するためには、高屈折率かつ低粘度のものが非常に好ましい。例としては、ヒドロキシエチルアクリレート(HE A)、ヒドロキシプロピルアクリレート(HPA)、2-フェニルフェノールポリエトキシアクリレート(OP

P)などの単官能アクリル化合物、ネオベンチルグリコールジアクリレート(NPG)、ポリエチレングリコールジアクリレート(PEDA)、テトラメチロールメタントリアクリレート(TMM)、ビス-2-アクリロイチオエチルスルフィド(A-TES)、1,4-ビスアクリロイルオーベンゼン(BATB)などの多官能アクリル化合物、ヒドロキシエチルメタクリレート(HE MA)、ヒドロキシプロピルメタクリレート(HPM A)、ベンジルメタクリレート(BZMA)などの単官能メタクリル化合物、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリレート(HDP)、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン(BPE)、トリメチロルプロピタリメタクリレート(TMPT)、ビス-2-メタクリロイルチオエチルスルフィド(TE SB)、1,4-ビスマタクリロイルオーベンゼン(BM TB)などの多官能メタクリル化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0016】また、本発明の光硬化性樹脂は、得られる樹脂にさまざまな特性を付与するために、上記成分の他に、それらの成分と共重合可能な单量体を必要により加えることができる。しかしながら、50重量%を越えてえた場合には、光学レンズとして得ることが困難になるため、添加量は0~50重量%である。このときの单量体は、必ずしも1種類である必要はない、2種類、あるいはそれ以上を組み合わせることも可能である。

【0017】このときの单量体は、上記成分と共に重合されれば、どのようなものでもさしつかえないが、本発明の特徴である高屈折率や取扱いの簡便性を達成するためには、高屈折率かつ低粘度のものが好ましい。例としては、ステレン(S t)、α-メチルスチレンダイマー(MSD)などのビニル化合物、安息香酸アリル(ATA)、フタル酸ジアリル(FDA)、などのアリルエステル、ベンタエリスリトールテトラキシオグリコート(PETG)、ベンタエリスリトールテトラキスチオブロピオネート(PETP)などの多官能チオール、

その他が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0018】本発明の光硬化性樹脂は、上記の各成分の組み合わせにより、組成物の粘度を低くして、流動性が十分な状態にすることが可能であるために、例えば注型容器に注入した後に、一括して重合を行うことが可能であり、従って、容易かつ低成本で製造することが可能である。

【0019】本発明は、以上からなる組成物を、光重合することによって得られる共重合体であることに、特徴を有するものである。光重合は、公知の光重合技術を適用することが可能である。すなわち、例えば組成物を注型容器などに注入した後に、紫外線、電子線などの光線を照射するなどの方法によって、高分子量化された共重合体を得ることができる。

【0020】このときの光重合では、必要により、光重合開始剤（光増感剤）を添加することが可能である。例えば、紫外線を照射する方法により光重合を行う場合には、より短時間で共重合体を得るために、あらかじめ、組成物中に光重合開始剤を添加しておくことが望ましい。このときに添加する光重合開始剤は、必ずしも1種類である必要はない、必要により2種類、あるいはそれ以上を組み合わせて使用することが可能である。しかしながら、添加量が多過ぎる場合には、屈折率、耐衝撃性などの光学レンズに必要な特性が低下するため、光重合開始剤の添加量は、1.0重量%以下が好ましく、より好ましくは8重量%以下である。

【0021】このときの光重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類など、公知の光重合開始剤が使用可能である。光重合開始剤の例としては、 α -ヒドロキシソブチルフェノン、ベンゾイン、ベンゾイシメチルエーテル、ベンゾイジエチルエーテル、ベンゾインソプロピルエーテル、ベンゾインソブチルエーテル、2-ヒドロキシ-2-ベンゾイルプロパン、ベンジルジメチルケタール、オキサシン、2-クロロオキサントン、アノビスイソブチロニトリルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0022】また、このときの組成物には、必要に応じて着色剤、熱安定剤、その他の補助資材をあらかじめ含有させておくことが可能である。更に、得られた共重合体の表面に、ハードコート剤、無反射コート、その他の表面コートを施すことでも可能である。

【0023】本発明の光硬化性樹脂は、以上のようにして得られる共重合体であるということに特徴を有し、従って、注型重合法以外にも、板材その他の共重合体を得てから削り出す方法によっても、製造することが可能である。

【0024】

【実施例】以下、実施例により更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、得ら

れた諸物性の評価方法は以下のとおりである。

【0025】屈折率

1.0 mm × 2.0 mm × 3 mmの試験片を作成し、アタゴ社製「DR-M2」を用い、接触液に α -ブロモナフタリンを使用して、室温（20°C）における屈折率を測定した。

【0026】アップ数

上記の屈折率測定と同様の測定装置、測定方法によりアップ数を測定した。

【0027】比重

1.0 mm × 2.0 mm × 3 mmの試験片を作成し、メトロード社製「SGM-6」を用いて比重を測定した。

【0028】耐衝撃性

直径7.8 mm、曲率半径0.1 m、中心厚2 mmの試験用サンプルを10枚作製し、これに重さ1.6.2 g（直径約1.59 cm（10/16インチ））の鋼球を1.27 mの高さから落下させ、FDA落球衝撃強さの規格に従って、1枚とも割れなかったものを良好とし、1枚でも割れたものを不良とした。

【0029】染色性

純水1000 mlに、服部セイコー社製のセイコープラックスラウンド及び助剤をそれぞれ1 g混合することにより染色液を作成し、得られたレンズをその染色液に92°Cで10分間浸すことにより染色を行い、島津製作所社製の紫外・可視分光光度計「UV-2200」を用いて全光線透過率を測定して4.0%以下のものを良好とし、4.0%を越えるものを不良とした。

【0030】透明性

中心厚2.0 mmの平板を作成し、スガ試験機社製「HGM-2 DP」を用いてヘーズを測定し、ヘーズ0.3以下のものを良好とし、0.3を越えるものを不良とした。

【0031】（実施例1）吳素付加ビスフェノールA型エポキシアクリレート（B RA）を30 g、BPEを30 g、TESを40 g、以上を200 mlビーカーに測り取り、光重合開始剤のIRGACURE 184（日本ヂバガイギー社製）を1000 ppm加えて十分に攪拌した後に、2枚のガラス板とガスケットで構成された注型型枠に注入し、紫外線照射装置にて、照射線量800 mW/cm²、照射距離50 cm、照射時間10 minの条件で、紫外線重合を行った。その後に注型型枠から共重合体を取り出して完成品を得た。

【0032】得られた共重合体は、表1記載のような物性値であり、屈折率1.58以上、アップ数3.0以上、比重1.50以下かつ、耐衝撃性、染色性、透明性とともに良好な成形品が得られた。

【0033】（実施例2～5）表1に示した組成比で重合組成物を混合し、光重合開始剤のIRGACURE 184（日本ヂバガイギー社製）を1000 ppm加えて十分に攪拌した後に、2枚のガラス板とガスケットで構

成された注型樹脂に注入し、紫外線照射装置にて、照射線量800mW/cm²、照射距離50cm、照射時間10minの条件で、紫外線重合を行った。その後に注型樹脂から共重合体を取り出して完成品を得た。

【0034】得られた共重合体は、それぞれ表1に示すような物性を得ることができた。実施例2~5では、いずれも屈折率1.58以上、アッペ数30以上かつ比重1.50以下であり、耐衝撃性、染色性、透明性ともに良好な成形品が得られた。

【0035】(比較例1) 表1の比較例1に示すように、臭素付加ビスフェノールA型エポキシアクリレートが70重量%を越える組成にて、上記実施例と同様な光重合を行った。その結果、比重が1.50を越え、なおかつ染色後の全光線透過率が40%以上であり、比重と染色性に問題が確認された。また、ハンドリングに関しても、粘度が非常に高いため取扱いが困難であった。

【0036】(比較例2) 表1の比較例2に示すように、臭素付加ビスフェノールA型エポキシアクリレートを10重量%未満の組成にて、上記実施例と同様な光重合を行った。その結果、屈折率が1.58未満であり、

屈折率に問題が確認された。

【0037】(比較例3) 表1の比較例3に示すように、(メタ)アクリル化合物が90重量%を越える組成にて、上記実施例と同様な光重合を行った。その結果、メタクリル化合物が90重量%を越えるために、相対的に臭素付加ビスフェノールA型エポキシアクリレートの含有量が減少し、その結果として屈折率が1.58未満となり、屈折率に問題が確認された。

【0038】(比較例4) 表1の比較例4に示すように、(メタ)アクリル化合物が30重量%未満の組成にて、上記実施例と同様な光重合を行った。その結果、室温でも軟らかいほど硬度が不十分であり、各物性も測定不可能であった。

【0039】(比較例5) 表1の比較例5に示すように、(メタ)アクリル化合物以外の单体量が50重量%を越える組成にて、上記実施例と同様な光重合を行った。その結果、室温でも軟らかいほど硬度が不十分であり、各物性も測定不可能であった。

【0040】

【表1】

表1

		実 施 例					比 較 例				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
組 成	B RA	30	40	40	30	40	60	8	8	40	10
	B PE	30	—	10	—	10	10	40	46	20	30
	T ES	40	30	—	30	—	—	—	—	—	—
	B z MA	—	30	40	30	30	10	40	46	—	—
物 性	S t	—	—	—	—	—	10	—	—	20	30
	P E T P	—	—	10	10	10	—	12	—	20	30
	屈 折 率	1.584	1.589	1.581	1.595 ^a	1.582	1.580	1.561	1.558	—	—
	アッペ数	35.8	37.2	34.2	37.5	33.2	31.8	38.6	37.2	—	—
耐 衝 撃 性	比 重	1.382	1.392	1.386	1.374	1.368	1.520	1.284	1.268	レンズ化不能	レンズ化不能
	耐衝撃性	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	—	—
	染 そ く 性	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	—	—
	透 明 性	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	—	—

B RA : 臭素付加ビスフェノールA型エポキシアクリレート
 B PE : ビスマグナリオキシアクリレートキシジニルプロパン
 T ES : ビスマグナリオキシエチルジニルフィド
 B z MA : ベンジルメタクリレート
 S t : スチレン
 P E T P : ベンクエリスリトリルテラキスオブロビオネート

【0041】

【発明の効果】本発明は、光重合が容易である特定の構成成分からなる材料を、共重合することによって、高屈折率の光学レンズを、短時間で容易に製造できるという

ものである。すなわち、短時間かつ簡素化した工程で、透明性、染色性や耐衝撃性などの各物性が良好であるだけでなく、屈折率の高いレンズを、容易に大量生産できるというものである。

フロントページの続き

(72)発明者 宇野 恵治
東京都文京区本郷二丁目40番2号 株式会
社シード内

Fターム(参考) 4J011 QA03 QA09 QA12 QA13 QA21
QA22 QA24 QA34 QA40 QB20
SA01 SA21 UA01 WA07 WA10
4J027 AC03 AC06 AE06 AJ08 BA04
BA05 BA08 BA19 BA22 BA24
BA26 CB10 CD04